

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-288270

(P2001-288270A)

(43) 公開日 平成13年10月16日 (2001. 10. 16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 G 77/62		C 0 8 G 77/62	2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/3492		C 0 8 K 5/3492	4 J 0 0 2
5/42		5/42	4 J 0 3 5
C 0 8 L 83/16		C 0 8 L 83/16	5 F 0 5 8
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 Z
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-108023(P2000-108023)

(22) 出願日 平成12年4月5日(2000. 4. 5)

(71) 出願人 000108317

東燃ゼネラル石油株式会社

東京都港区海岸1丁目16番1号

(72) 発明者 長原 達郎

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 松尾 英樹

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性ポリシルセスキアザン、感光性組成物及びパターン化された変性ポリシルセスキアザン膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリシルセスキアザンの安定性を向上させ、さらに本ポリマーを含む感光性組成物の保存安定性及び現像効率を高めること。

【解決手段】 一般式：—[SiR¹(NR²)_{1.5}]
—を基本構成単位とし、さらに一般式：—[SiR¹₂NR²]_{—及び/又は}[SiR¹₃(NR²)_{0.5}]_—で表される他の構成単位を前記基本構成単位に対して0.1モル%～100モル%含有する数平均分子量100～100,000の変性ポリシルセスキアザン。(式中、R¹は、各々独立に、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、R²は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式： $-[SiR^1(NR^2)_{1.5}]_n-$ を基本構成単位とし、さらに一般式： $-[SiR^1_2NR^2]_m-$ 及び／又は $-[SiR^1_3(NR^2)_{0.5}]_p-$ で表される他の構成単位を前記基本構成単位に対して 0.1 モル%～100 モル%含有する数平均分子量 100～1000、000 の変性ポリシルセスキアザン。(式中、 R^1 は、各々独立に、炭素数 1～3 のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、 R^2 は、各々独立に、水素、炭素数 1～3 のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す。)

【請求項 2】 請求項 1 に記載の変性ポリシルセスキアザンと、スルホキシム系化合物及びトリアジン系化合物からなる群より選ばれた光酸発生剤とを含んで成る感光性組成物。

【請求項 3】 請求項 2 に記載の感光性組成物の塗膜を形成する工程と、前記塗膜に光をパターン状に照射する工程と、前記塗膜の照射された部分を溶解除去する工程とを含んで成る、パターン化された変性ポリシルセスキアザン膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な変性ポリシルセスキアザン、そのような変性ポリシルセスキアザンを含む感光性組成物、並びにこのような感光性組成物を用いてパターン化された変性ポリシルセスキアザン膜及び絶縁膜を形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスや液晶表示装置の製作においては、層間絶縁膜をはじめ様々な要素がパターン加工されている。このような要素は、一般に半導体デバイス等の製造工程において 400℃を超える高温に晒される。従って、有機材料では耐熱性が不十分であり、無機材料の使用が望まれる。かかる無機材料としては、パターン化されたシリカ系セラミックス膜が、耐熱性の他、耐磨耗性、耐蝕性、絶縁性、透明性、等にも優れた被膜として半導体デバイス、液晶表示装置、プリント回路基板、等において有用であることが知られている。

【0003】特に、パターン化された被膜を層間絶縁膜として残留させて使用する場合には、低誘電性に優れた被膜であることが望まれる。かかる要請に応えるべく、本出願人は、特願平 11-283106 号明細書において、ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物の塗膜を形成する工程と、前記塗膜に光をパターン状に照射する工程と、前記塗膜の照射された部分を溶解除去する工程とを含んで成る、パターン化されたポリシラザン膜の形成方法及び当該パターン化されたポリシラザン膜を、周囲雰囲気において放置又は焼成することによりシリカ系セラミックス被膜に転化させる工程を含んで成る、パターン化された絶縁膜の形成方法を開

示している。上記明細書では、ポリシラザンとして一般式： $-[SiR^4(NR^5)_{1.5}]_n-$ で表されるポリシルセスキアザンを使用することも開示している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ポリシルセスキアザンを使用する場合、ポリマー自体の安定性が低く、特にポリメチルシルセスキアザン $-[SiCH_3(NH)_{1.5}]_n-$ の場合、ポリマーの反応性が高いために保存時にポリマー間で重合が起こることが認められた。また、ポリシルセスキアザンと光酸発生剤とを含む感光性組成物についても、ニトロベンジルスルホン酸エステルをはじめとする一部の光酸発生剤が、保存時にポリシルセスキアザンから遊離する微量の NH_3 によって分解される現象も認められた。さらに、パターン現像効率を高めるためには、露光部におけるポリシルセスキアザンの現像液への溶解を促進する必要もある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、ポリシルセスキアザンの基本構成単位に特定の構成単位を一定量導入することによりポリマー自体の安定性が向上すること、また耐塩基性の光酸発生剤を選択することにより感光性組成物の保存安定性が向上すること、さらには当該技術分野で溶解防止剤として知られている化合物を添加することにより現像効率が高くなることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明によると、

〔1〕一般式： $-[SiR^1(NR^2)_{1.5}]_n-$ を基本構成単位とし、さらに一般式： $-[SiR^1_2NR^2]_m-$ 及び／又は $-[SiR^1_3(NR^2)_{0.5}]_p-$ で表される他の構成単位を前記基本構成単位に対して 0.1 モル%～100 モル%含有する数平均分子量 100～1000、000 の変性ポリシルセスキアザン (式中、 R^1 は、各々独立に、炭素数 1～3 のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、 R^2 は、各々独立に、水素、炭素数 1～3 のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す。);

〔2〕〔1〕項に記載の変性ポリシルセスキアザンと、スルホキシム系化合物及びトリアジン系化合物からなる群より選ばれた光酸発生剤とを含んで成る感光性組成物;並びに

〔3〕〔2〕項に記載の感光性組成物の塗膜を形成する工程と、前記塗膜に光をパターン状に照射する工程と、前記塗膜の照射された部分を溶解除去する工程とを含んで成る、パターン化された変性ポリシルセスキアザン膜の形成方法;が提供される。

【0006】本発明の好ましい実施態様を以下に列挙する。

〔4〕 R^1 がメチル基であり且つ R^2 が水素である、

〔1〕項に記載の変性ポリシルセスキアザン。

〔5〕前記光酸発生剤が 4-メトキシ- α -(4-メトキシフェニル)スルホニル)オキシ)イミノ)ベンゼ

ンアセトニトリルである、〔2〕項に記載の感光性組成物。

〔6〕さらに、 t -ブトキシカルボニル化カテコール、 t -ブトキシカルボニル化ヒドロキノン、ベンゾフェノン-4, 4'-ジカルボン酸 t -ブチルエステル及び4, 4'-オキシジ安息香酸 t -ブチルエステルからなる群より選ばれた添加剤を含む、〔2〕項に記載の感光性組成物。

〔7〕〔3〕項に記載の方法により形成されたパターン化された変性ポリシルセスキアザン膜を、周囲雰囲気において放置又は焼成することによりシリカ系セラミックス被膜に転化させる工程を含んで成る、パターン化された絶縁膜の形成方法。

【0007】本発明の変性ポリシルセスキアザンは、一般式： $-\{SiR^1(NR^2)_{1.5}\}-$ を基本構成単位とし、さらに一般式： $-\{SiR^1_2NR^2\}-$ 及び／又は $\{SiR^1_3(NR^2)_{0.5}\}-$ で表される他の構成単位を含有する。ここで、 R^1 は、各々独立に、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、 R^2 は、各々独立に、水素、炭素数1～3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す。これらの他の構成単位は基本構成単位に対してランダムに結合される。

【0008】 R^1 、 R^2 のいずれについても、具体的な基は各々独立に選ぶことができ、したがって、基本構成単位間で同一であっても異なってもよく、また基本構成単位と他の構成単位との間でも同一であっても異なってもよい。例えば、基本構成単位において R^1 の一部がメチルであり、その残部がフェニルであること、 R^2 の一部が水素であり、その残部がメチルであること、また基本構成単位の R^1 がメチルであり、他の構成単位の R^1 がメチル又はフェニルであること、基本構成単位の R^2 が水素であり、他の構成単位の R^2 が水素又はメチルであること、等、いずれも可能である。好ましくは、基本構成単位及び他の構成単位の両方において、 R^1 はメチル基又はフェニル基であり、特にメチル基であることが最も好ましい。また、基本構成単位及び他の構成単位の両方において、 R^2 は水素であることが好ましい。

【0009】本発明の変性ポリシルセスキアザンは、一般式： $-\{SiR^1_2NR^2\}-$ 及び／又は $\{SiR^1_3(NR^2)_{0.5}\}-$ で表される他の構成単位を上記基本構成単位に対して0.1モル%～100モル%、好ましくは0.5モル%～40モル%、より好ましくは1モル%～20モル%含有する。他の構成単位として一般式： $-\{SiR^1_2NR^2\}-$ のみを含有する場合には、上記基本構成単位に対する含有量は0.1モル%～100モル%、より好ましくは1モル%～20モル%であることが好ましい。また、他の構成単位として一般式： $\{SiR^1_3(NR^2)_{0.5}\}-$ のみを含有する場合には、上記基本構成単位に対する含有量は0.1モル

%～50モル%、より好ましくは0.5モル%～20モル%であることが好ましい。他の構成単位が0.1モル%よりも少ないと、ポリマー自体の安定性が低くなり、保存時にポリマー間で重合が起こるようになる。反対に、他の構成単位が100モル%よりも多いと、ポリマーの分子量が十分に高くないために塗膜に流動性が生じ、好ましくない。

【0010】本発明の変性ポリシルセスキアザンの数平均分子量は100～100,000、好ましくは500～5000の範囲にある。変性ポリシルセスキアザンの数平均分子量が100よりも低いと塗膜に流動性が生じ、反対に100,000よりも高いと溶媒への溶解が困難となり、いずれも好ましくない。

【0011】本発明の変性ポリシルセスキアザンは、通常のポリシラザンを合成する際のアンモノリシスにおいて、出発原料として R^1SiCl_3 、 $R^1_2SiCl_2$ 及び／又は R^1_3SiCl を、後二者を上記他の構成単位の含有比率に対応するモル比率で使用することにより容易に得られる。例えば、他の構成単位として一般式： $-\{SiR^1_2NR^2\}-$ を20モル%含有させる場合には、 R^1SiCl_3 に対して20モル%の $R^1_2SiCl_2$ を混合したシラン原料を用いてアンモノリシスを行えばよく、同様に、他の構成単位として一般式： $\{SiR^1_3(NR^2)_{0.5}\}-$ を10モル%含有させる場合には、 R^1SiCl_3 に対して10モル%の R^1_3SiCl を混合すればよい。ポリシラザンを合成する際のアンモノリシスの詳細については、例えば、本出願人による特公昭63-16325号公報を参照されたい。

【0012】本発明の変性ポリシルセスキアザンは安定性が高く、実質的に保存時にさらに重合して分子量が高くなることがない。このように三官能形の基本構成単位に、単に二官能形及び／又は一官能形の構成単位を導入することによりポリマーの安定性が向上することは、まったく意外な発見であった。特定の理論に拘束されるものではないが、三官能形の基本構成単位のみからなるポリマーの場合には、分子内に歪みのある環構造が多数存在し、これが保存時に開裂し、その開裂した部分が他の同様に開裂した分子と再結合することにより分子量が高くなることが考えられる。三官能形の基本構成単位に二官能形及び／又は一官能形の構成単位を導入すると、歪みのある環構造が減少するためこのような開裂・再結合が発生しにくくなり、ポリマーの高分子量化が抑えられるものと考えられる。

【0013】本発明の変性ポリシルセスキアザンは、光酸発生剤を組み合わせることで、最終的に露光によりパターン化されたセラミックス被膜を形成し得る感光性組成物を構成することができる。光酸発生剤は、その固有の感光波長域にある光の照射により直接的に又は、さらに増感色素を使用する場合にはその増感色素が励起される波長域にある光の照射により間接的に、励起状態

にされる。励起状態となった光酸発生剤により変性ポリシルセスキアザンポリのSi-N結合が開裂し、ダンゲリングボンドの状態を経て雰囲気中の水分との反応することによりシラノール(Si-OH)結合が生成するものと考えられる。シラノールは後述の現像液に可溶であるため、感光性組成物の塗膜の光照射部分のみが溶解除去され、ポジ型のパターンニングが達成される。

【0014】光酸発生剤は過酸化物であることができる。過酸化物系の光酸発生剤の具体例として、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、t-ブチルペルオキシベンゾエート、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、メチルシクロヘキサノンペルオキシド、メチルアセトアセテートペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、1, 1-ビス(t-ヘキシルペルオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-t-ブチルペルオキシ-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)シクロデカン、2, 2-ビス(t-ブチルペルオキシ)ブタン、n-ブチル 4, 4-ビス(t-ブチルペルオキシ)バレレート、2, 2-ビス(4, 4-ジ-t-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、p-メンタンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、t-ヘキシルヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、 α , α' -ビス(t-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、イソブチリルペルオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ステアロイルペルオキシド、コハク酸ペルオキシド、m-トルオイルベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ジ-n-プロピルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルペルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルペルオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)ペルオキシジカーボネート、 α , α' -ビス(ネオデカノイルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルペルオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシネオデカノエート、

1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシネオデカノエート、t-ヘキシルペルオキシネオデカノエート、t-ブチルペルオキシネオデカノエート、t-ヘキシルペルオキシピバレート、t-ブチルペルオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシイソブチレート、t-ヘキシルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルペルオキシマレイン酸、t-ブチルペルオキシ 3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-(m-トルオイルペルオキシ)ヘキサン、t-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルペルオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、t-ブチルペルオキシアセテート、t-ブチルペルオキシ-m-トルオイルベンゾエート、ビス(t-ブチルペルオキシ)イソフタレート、t-ブチルペルオキシアリルモノカーボネート、t-ブチルトリメチルシリルペルオキシド、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン、1, 3-ジ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゼン、等が挙げられる。

【0015】光酸発生剤は、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル又はニトロベンジルエステルであることもできる。ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル系の光酸発生剤の具体例として、1, 2-ナフトキノン-(2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノン-(2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライド、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンと6-ジアゾ-5, 6-ジヒドロ-5-オキソナフタレン-1-スルホン酸との(モノ~トリ)エステル、2, 3, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノンと6-ジアゾ-5, 6-ジヒドロ-5-オキソナフタレン-1-スルホン酸との(モノ~トリ)エステル、等が挙げられる。ニトロベンジルエステル系の光酸発生剤の具体例として、ニトロベンジルトシレート、ジニトロベンジルトシレート、ニトロベンジルクロライド、ジニトロベンジルクロライド、ニトロベンジルブロミド、ジニトロベンジルブロミド、ニトロベンジリアセテート、ジニトロベンジリアセテート、ニトロベンジルトリクロアセテート、ニトロベンジルトリフルオロアセテート、等が挙げられる。その他の光酸発生剤としてベンゾイントシレート、ニトロベンジルスルホン酸類、オニウム塩類〔例えば、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム塩やトリフェニルスルホニウム塩〕、等も有用であ

る。必要に応じてこれらの光酸発生剤を組み合わせることもできる。

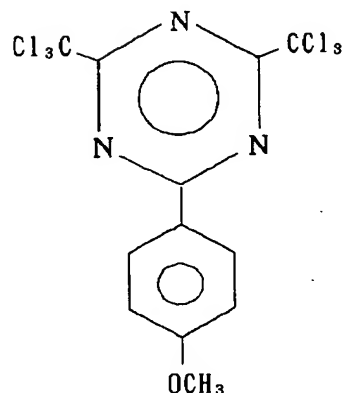
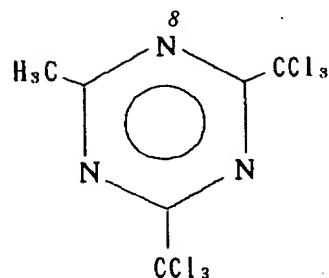
【0016】本発明による感光性組成物は、上記光酸発生剤を、その種類及び用途に応じ、一般に変性ポリシルセスキアザン質量に対して0.05～50質量%の量で含有する。光酸発生剤の含有量が0.05質量%より少ないと、分解反応速度が極めて遅くなり、反対に50質量%よりも多くなると、変性ポリシルセスキアザン由来の特徴である緻密な膜が得難くなる。光酸発生剤は、変性ポリシルセスキアザン質量に対して0.1～20質量%、より好ましくは1～20質量%の量で含まれることが好ましい。

【0017】本発明による感光性組成物の調製は、変性ポリシルセスキアザンに上記光酸発生剤を添加することにより行われる。光酸発生剤を均一に混合することが好ましく、そのためには変性ポリシルセスキアザンと光酸発生剤を十分に攪拌しながら混合することや、それぞれを後述の溶剤に溶かして希釈してから混合することが望ましい。特に、混合に際して光酸発生剤が固体である場合には、これを溶剤に溶かしてから混合することが好ましい。添加時の温度や圧力に特に制限はなく、室温、大気圧下で添加を行うことができる。但し、光酸発生剤が励起されないよう、その添加時から後述の現像工程に至るまでは、使用する光酸発生剤の感光波長を含まない環境下、好ましくは暗所、で作業することが望ましい。

【0018】得られた変性ポリシルセスキアザンと光酸発生剤とを含む感光性組成物を一定期間以上保存しなければならない場合には、ニトロベンジルスルホン酸エステルをはじめとする一部の光酸発生剤については、保存時に変性ポリシルセスキアザンから遊離する微量のNH₃によって分解されるおそれがある。このような場合には、耐塩基性の光酸発生剤を選択することにより感光性組成物の保存安定性が向上する。かかる耐塩基性の光酸発生剤としては、イミノスルホネート誘導体、ジスルホン誘導体、ジアゾメタン誘導体の他、4-メトキシ- α -(4-メトキシフェニル)スルホニルオキシイミノ)ベンゼンアセトニトリルのようなスルホキシム系化合物及び下式の化合物のようなトリアジン系化合物が挙げられる。

【0019】

【化1】



【0020】本発明による感光性組成物に増感色素を混合すると有利な場合がある。光酸発生剤によっては、例えば3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノンのように、それ自体が励起される波長域が約330nmより短いものがある。光照射を、KrF系(248nm)、ArF系(193nm)、等のエキシマレーザーを使用する場合には、光酸発生剤が直接励起されるので増感色素は必要がない。しかしながら、高圧水銀灯(360～430nm)などの安価な光源を用いる場合には、当該波長域で励起される増感色素を組み合わせることにより間接的に光酸発生剤を励起させることができる。このように、増感色素を組み合わせることにより、本発明の感光性組成物は常用の安価な光源を用いたパターンニングが可能となる。

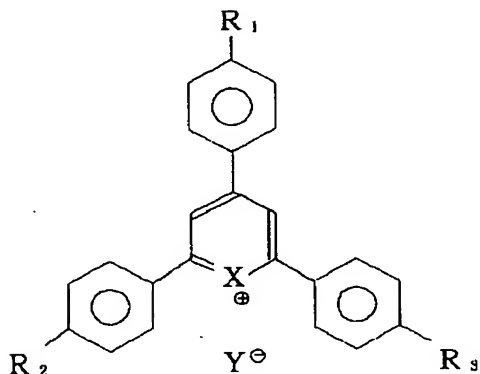
【0021】本発明の感光性組成物に使用することができる増感色素として、クマリン、ケトクマリン及びそれらの誘導体、チオピリリウム塩、等、具体的には、p-ビス(o-メチルスチリル)ベンゼン、7-ジメチルアミノ-4-メチルキノロン-2、7-アミノ-4-メチルクマリン、4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-ピリジルメチルヨード、7-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロ-8-メチルキノリジノ<9, 9a, 1-g h>クマリン、7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、7-ジメチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、7-アミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロキノリジノ<9, 9a, 1-g h>

9

＞クマリン、7-エチルアミノ-6-メチル-4-トリフルオロメチルクマリン、7-エチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロ-9-カルボエトキシキノリジノ-9, 9a, 1-gh＞クマリン、3-(2'-N-メチルベンズイミダゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、N-メチル-4-トリフルオロメチルピペリジノ-3, 2-g＞クマリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-ベンゾチアゾリルエチルヨージド、3-(2'-ベンズイミダゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、並びに下式で表されるピリリウム塩及びチオピリリウム塩が挙げられる。

【0022】

【化2】



20

X	R ₁	R ₂	R ₃	Y
S	OC ₄ H ₉	H	H	BF ₄
S	OC ₄ H ₉	H	H	BF ₄
S	OC ₄ H ₉	OCH ₃	OCH ₃	BF ₄
S	H	OCH ₃	OCH ₃	BF ₄
S	N(CH ₃) ₂	H	H	ClO ₂
O	OC ₄ H ₉	H	H	SbF ₆

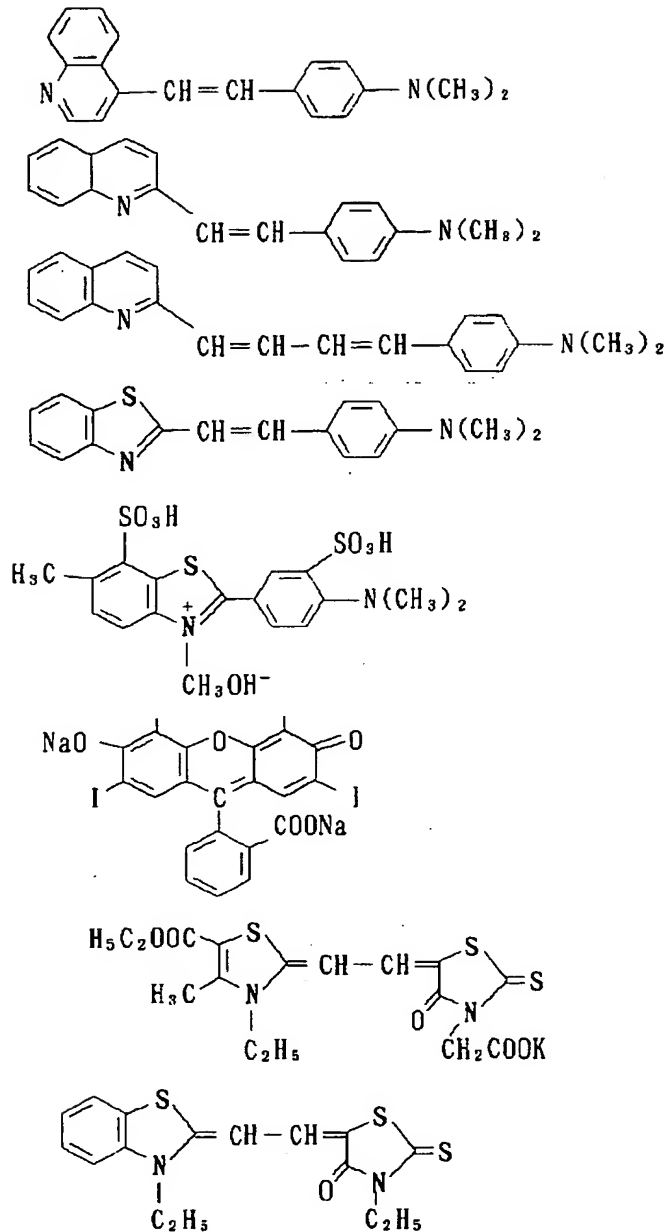
30

40

【0023】さらに別の増感色素の具体例として以下の化合物が挙げられる。

【0024】

【化3】



【0025】特に好適な増感色素は、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン及び7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリンである。増感色素を組み合わせる場合、本発明による感光性組成物中、上記増感色素を、変性ポリシルセスキアザン質量に対して一般に0.05～50質量%、好ましくは1～20質量%の量で含有させればよい。

【0026】本発明による感光性組成物に増感色素を混合した場合には、得られる被膜が着色することがある。当該組成物をフォトレジストとして使用する場合には、所望のパターニング加工の終了後に当該レジストを除去するので、レジストの着色が問題となることはほとんどない。しかしながら、本発明の感光性組成物を用いてパターニングされた層間絶縁膜を製作する場合など、増感色素を含む被膜をパターニング後に除去することなく使

用する場合には、焼成後の被膜が可視光に対して透明であることが必要な場合もある。このような場合でも、本発明の感光性組成物に含まれる光酸発生剤が被膜焼成時に増感色素を分解して被膜を透明化することが可能である。さらに、光反応には直接関与しないが、被膜焼成時に増感色素を分解せしめる酸化触媒を本発明の感光性組成物に別途添加することにより、一層透明な被膜を得ることができる。このような酸化触媒の例として、プロピオン酸パラジウム、酢酸パラジウム、アセチルアセトナート白金、エチルアセトナート白金、パラジウム微粒子、白金微粒子などの金属の有機化合物や微粒子等が挙げられる。酸化触媒を添加する場合、本発明による感光性組成物中、変性ポリシルセスキアザン質量に対して一般に0.05～10質量%、好ましくは0.1～5質量%の量で含有させればよい。また、このような酸化触媒

を添加することにより、不要な色素を分解し脱色する他、変性ポリシルセスキアザンのセラミックス化を促進することもできる。

【0027】本発明の別の態様として、上記の感光性組成物に顔料を添加することにより、耐熱性、絶縁性、硬度に優れパターン精度の良好なカラーフィルターやブラックマトリックスの作製に適した感光性組成物を得ることができる。本発明による顔料を含有する感光性組成物から得られるカラーフィルターやブラックマトリックスは、顔料がシリカ系セラミックス中に分散されているため、酸素が遮断され耐熱性（高温での耐酸化性）に優れると共に、顔料自体が導電性であってもカラーフィルターやブラックマトリックスとしては絶縁体となる。また、シリカ系セラミックス膜はアクリルやポリイミドといった一般的な有機膜と比べて硬度が高いので、カラーフィルターやブラックマトリックスの表面での作業性（膜の堆積、配線付け、ボンディング作業）が良好となり、歩留りを高めることができる。さらに、加熱時にセラミックス膜から発生する脱ガス量も一般的な有機膜から発生する脱ガス量よりも非常に少なくなる。

【0028】本発明の感光性組成物に添加することができる顔料の例として、グラファイト、カーボンブラック、チタンブラック、酸化鉄、銅クロム系ブラック、銅鉄マンガン系ブラック、コバルト鉄クロム系ブラック、等が挙げられる。顔料添加量は、一般にポリシラザン質量に対して0.05～1000質量%、好ましくは10～500質量%である。顔料を使用する場合、本発明による顔料を添加した感光性組成物の調製は、変性ポリシルセスキアザンに上記光酸発生剤及び／又は上記増感色素及び／又は上記酸化触媒並びに顔料を添加することにより行われる。添加順序は特に問題ではないが、両者を均一に混合することが好ましく、そのためには添加時に十分に攪拌しながら混合することや、光酸発生剤及び／又は上記増感色素及び／又は上記酸化触媒を後述の溶剤に溶かし又は分散させて希釈してから混合することが望ましい。

【0029】溶剤を使用する場合には、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン、等の芳香族化合物；シクロヘキサン；シクロヘキセン；デカヒドロナフタレン；ジベンテン；*n*-ペンタン、*i*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*i*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*i*-ヘプタン、*n*-オクタン、*i*-オクタン、*n*-ノナン、*i*-ノナン、*n*-デカン、*i*-デカン、等の飽和炭化水素化合物；エチルシクロヘキサン；メチルシクロヘキサン；*p*-メンタン；ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、等のエーテル類；メチルイソブチルケトン（MIBK）等のケトン類；酢酸ブチル、酢酸シクロヘキシル、ステアリン酸ブチル、等のエステル類、等を使用することが好ましい。これらの溶剤を使用する場合、ポリ

シラザンの溶解度や溶剤の蒸発速度を調節するために、2種類以上の溶剤を混合してもよい。

【0030】溶剤の使用量（割合）は、採用するコーティング方法により作業性がよくなるように選択され、また用いる変性ポリシルセスキアザンの平均分子量、分子量分布、その構造によって異なるので、適宜、自由に混合することができる。しかしながら、変性ポリシルセスキアザンの安定性や製造効率を考慮し、変性ポリシルセスキアザン濃度は0.1～50質量%、より好適には0.1～40質量%とすることが好ましい。

【0031】また、本発明による感光性組成物に、必要に応じて適当な充填剤及び／又は増量剤を加えることができる。充填剤の例としてはシリカ、アルミナ、ジルコニア、マイカを始めとする酸化物系無機物あるいは炭化珪素、窒化珪素等の非酸化物系無機物の微粉等が挙げられる。また用途によってはアルミニウム、亜鉛、銅等の金属粉末の添加も可能である。これら充填剤は、針状（ウィスカーを含む。）、粒状、鱗片状等種々の形状のものを単独又は2種以上混合して用いることができる。

又、これら充填剤の粒子の大きさは1回に適用可能な膜厚よりも小さいことが望ましい。また充填剤の添加量は変性ポリシルセスキアザン1質量部に対し、0.05質量部～10質量部の範囲であり、特に好ましい添加量は0.2質量部～3質量部の範囲である。本発明の感光性組成物には、必要に応じて各種顔料、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、pH調整剤、分散剤、表面改質剤、可塑剤、乾燥促進剤、流れ止め剤を加えてもよい。

【0032】本発明によると、上記感光性組成物を用いてパターン化されたシリカ系セラミックス膜を形成する方法も提供される。すなわち、本発明の方法は、変性ポリシルセスキアザンと光酸発生剤とを含む感光性組成物の塗膜を形成する工程と、前記塗膜に光をパターン状に照射する工程と、前記塗膜の照射された部分を溶解除去する工程とを含んで成る。

【0033】本発明による感光性組成物の塗膜の形成は、一般的な塗布方法、即ち、浸漬、ロール塗り、バー塗り、刷毛塗り、スプレー塗り、フロー塗り、スピコート、等の方法を採用し、シリコン基板、ガラス基板、等の適当な基板上で行うことができる。また、基材がフィルムである場合にはグラビア塗布も可能である。所望により塗膜の乾燥工程を別に設けることもできる。塗膜は必要に応じて1回又は2回以上繰り返して塗布することにより所望の膜厚とすることができる。所望の膜厚は用途により異なるが、例えば、フォトレジストの場合には0.05～2μm、層間絶縁膜の場合には0.5～4μm、カラーフィルターやブラックマトリックスの場合には0.3～3μm、等が目安となる。

【0034】本発明の感光性組成物の塗膜を形成した後、該塗膜を乾燥させ且つその後の脱ガス量を減少させ

るため、該塗膜をプリベーク（加熱処理）することが好ましい。プリベーク工程は、一般に40～200℃、好ましくは60～120℃の温度で、ホットプレートによる場合には10～180秒間、好ましくは30～90秒間、クリーンオープンによる場合には1～30分間、好ましくは5～15分間、実施することができる。

【0035】本発明の感光性組成物の塗膜を形成し、必要に応じてプリベーク処理した後、該塗膜に光をパターン状に照射する。このような光源としては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、エキシマレーザ、等を使用することができる。照射光としては半導体のような超微細加工を除き、360～430nmの光（高圧水銀灯）を使用することが一般的である。中でも、液晶表示装置の場合には430nmの光を使用することが多い。このような場合に本発明の感光性組成物に増感色素を組み合わせると有利であることは上述した通りである。照射光のエネルギーは、光源や所期の膜厚にもよるが、一般に5～4000mj/cm²、好ましくは10～2000mj/cm²とする。このエネルギーが5mj/cm²よりも低いと変性ポリシルセスキアザンが十分に分解せず、反対に4000mj/cm²よりも高いと、露光過多となり、ハレーションの発生を招く場合がある。

【0036】パターン状に照射するためには一般的なフォトマスクを使用すればよく、そのようなフォトマスクについては当業者であれば周知である。照射の際の環境は、一般に周囲雰囲気（大気中）や窒素雰囲気とすればよいが、変性ポリシルセスキアザンの分解を促進するために酸素含有量を富化した雰囲気を採用してもよい。

【0037】パターン状に照射を受けた感光性組成物の露光部分では、変性ポリシルセスキアザンのSi-N結合が開裂し、ダングリングボンドの状態を経て雰囲気中の水分との反応することによりシラノール（Si-OH）結合が生成し、変性ポリシルセスキアザンが分解する。このシラノール結合の生成を促進するために、露光後の変性ポリシルセスキアザン組成物に水、好ましくは純水を接触させてもよい。照射後の塗膜を現像することにより、感光性組成物の露光部分が除去され、未露光部分が基板上に残留してパターン（ポジ型）が形成される。残留する変性ポリシルセスキアザンは後述の現像液にはほとんど膨潤しないので、照射光のパターンと分解除去される変性ポリシルセスキアザンのパターンはほぼ完全に一致し、良好なパターン精度（解像度）が得られる。

【0038】感光性変性ポリシルセスキアザン組成物の露光部分の除去、すなわち現像に際しては、現像液としてアルカリ水溶液を使用することができる。このようなアルカリ水溶液として、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、珪酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、等の水溶液が挙げられる。本発

明における現像では、業界標準のアルカリ現像液である約2%のTMAH水溶液を使用すると便利である。現像に要する時間は、膜厚や溶剤にもよるが、一般に0.1～5分、好ましくは0.5～3分である。また、現像処理温度は、一般に20～50℃、好ましくは20～30℃である。

【0039】現像効率を高めるため、当該技術分野でいわゆる溶解防止剤として知られている化合物を本発明の感光性組成物に添加することができる。一般的な溶解防止剤は、その疎水性により、塗膜の未露光部においてポリマーがアルカリ現像液に溶出することを防止するが、露光部においては露光により又は光酸発生剤により溶解防止剤自体が分解して親水性となることによりポリマーの分解を促進する作用を有している。上述したように、本発明による変性ポリシルセスキアザンは現像液には溶解しないため、溶解防止剤の未露光部の溶出防止作用というメリットを享受することはほとんどないが、露光部の溶解促進作用が有利に働くことがわかった。すなわち、本発明の感光性組成物にいわゆる溶解防止剤を添加することにより、露光部の溶解速度が高くなるという点において、現像効率を向上させることができる。このような溶解防止剤の具体例として、t-ブトキシカルボニル（以下、t-BOC）化カテコール、t-BOC化ヒドロキノン、ベンゾフェノン-4, 4'-ジカルボン酸 t-ブチルエステル、4, 4'-オキシジ安息香酸 t-ブチルエステル、等が挙げられる。溶解防止剤は、感光性組成物に対して0.1～40質量%、好ましくは1～30質量%の範囲で添加することができる。

【0040】現像により、感光性変性ポリシルセスキアザン組成物の露光部分が除去され、パターンニングが完了する。パターン化された変性ポリシルセスキアザン膜は、そのまま化学耐性の強いフォトレジストとして用いることができる。本発明によるフォトレジストはポジ型であるため解像度が高く、しかも耐ドライエッチング性の高いフォトレジストとなる。特に、本発明によるフォトレジストは、耐酸素プラズマ性が高いので、2層レジスト法におけるシリコン含有レジストの代替材料として非常に有用である。本発明によるフォトレジストを保護膜として下層又は基板をエッチングした後、用済みとなったフォトレジストを除去する。本発明のフォトレジストの除去には、上述の溶剤を使用して変性ポリシルセスキアザンを溶解除去すればよい。

【0041】本発明によりパターン化された変性ポリシルセスキアザン膜を層間絶縁膜等として残留させて使用する場合には、長時間放置又は焼成することにより、高耐熱性、低誘電率、透明性、等に優れたシリカ系セラミックス被膜に転化させればよい。現像後の変性ポリシルセスキアザン膜を放置する場合、一般に周囲雰囲気（大気中、室温）において長時間、例えば、1日以上、放置すればよい。また、焼成する場合には、焼成温度は、用

いる変性ポリシルセスキアザンの種類や基板、電子部品、等の耐熱性にもよるが、一般に50～1000℃、好ましくは100～1000℃、より好ましくは150℃～450℃とする。焼成時間は、一般に5分以上、好ましくは10分以上とする。焼成雰囲気は、一般に周囲雰囲気（大気中）とすればよいが、変性ポリシルセスキアザンの酸化を促進するために酸素含有量及び／又は水蒸気分圧を富化した雰囲気を採用してもよい。このようにして得られたシリカ系セラミックス被膜は、誘電率5以下、場合によっては誘電率3.3以下、抵抗率 $10^{13} \Omega \text{cm}$ 以上を示すことができる。

【0042】

【実施例】以下の実施例により本発明をさらに説明する。

実施例1：変性ポリシルセスキアザンの調製

四つ口フラスコにガス吹き込み管、メカニカルスターラー、ジュワーコンデンサーを装着した。反応器内部を脱酸素した乾燥窒素で置換した後、四つ口フラスコに原料の CH_3SiCl_3 と $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 及び／又は $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ とを所定のモル比で混合し（合計で約50g）、さらに脱気した乾燥ピリジンを原料濃度が約10質量%となるように入れ、これを氷冷した。この原料混合物に攪拌しながらアンモニア（ NH_3 ）を窒素ガスと混合して反応が終了するまで吹き込んだ。反応終了後、固体生成物を遠心分離し、さらに濾過して除去した。濾液から溶媒を減圧除去すると変性ポリシルセスキアザンが得られた。変性ポリシルセスキアザンにお*

表1：ポリマーの保存安定性

他の構成単位の含有量（モル%）		分子量（上段：数平均／下段：重量平均）	
$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}-$	$[\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{NH})_{0.5}]$	初期値	1週間保存後
比較例 0	0	1150 3500	2000 14000
本発明 1	0	1100 3200	1200 4000
本発明 20	0	1200 4000	1200 4100
本発明 0	10	1250 3600	1250 3600
本発明 0	1	1300 3700	1450 5000

【0045】 $-\text{SiCH}_3(\text{NH})_{1.5}-$ の基本構成単位のみからなるポリシルセスキアザンは、1週間の保存中に分子量が実質的に増加する（比較例）。しかし、他の構成単位として $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}-$ 又は $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{NH})_{0.5}]$ を含有する変性ポリシルセスキアザンの場合（本発明）には、1週間の保存による高分子量化はほとんど又はまったく認められなかった。

【0046】実施例3：感光性組成物の保存安定性に対

*ける $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}-$ 及び $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{NH})_{0.5}]$ の構成比率は、 Si-NMR スペクトルによって測定することができる。また、変性ポリシルセスキアザンは、赤外（IR）吸収スペクトルの各種結合による特性ピークによってその構成を概ね知ることができる。例えば、他の構成単位として $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}-$ を20モル%含有する変性ポリシルセスキアザンのIRスペクトルを図1に示す。これらの測定結果より、本発明による変性ポリシルセスキアザンにおける各種構成単位の比率は、対応する出発原料のモル比率がほぼ反映されることが確認された。

【0043】実施例2：ポリマーの保存安定性

変性ポリシルセスキアザンの保存安定性を以下のようにして評価した。実施例1に記載した手順に従い、 $-\text{SiCH}_3(\text{NH})_{1.5}-$ を基本構成単位とし、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}-$ 又は $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{NH})_{0.5}]$ で表される他の構成単位を基本構成単位に対して下記表1に記載の比率で含有する変性ポリシルセスキアザン及び基本構成単位のみからなるポリシルセスキアザンを調製し、それぞれプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に溶解し20質量%の溶液とした。各溶液を密閉容器に入れ、50℃の一定温度で1週間保存した。各種ポリマーの保存前後での数平均分子量及び重量平均分子量をゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法で測定した。

【0044】

【表1】

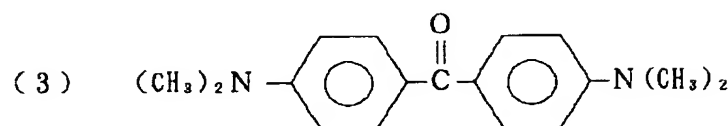
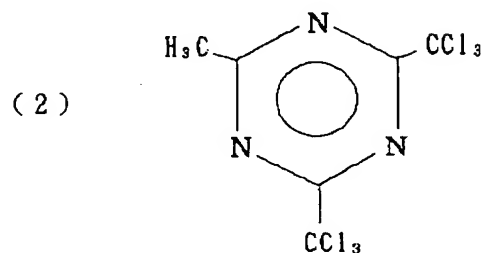
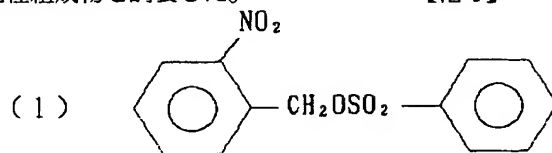
する光酸発生剤の影響

実施例1に記載した手順に従い、 $-\text{SiCH}_3(\text{NH})_{1.5}-$ を基本構成単位とし、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}-$ を約10モル%含有する変性ポリシルセスキアザンを調製した。この変性ポリシルセスキアザンに光酸発生剤として以下の式（1）に示すニトロベンジルスルホン酸エステル又は式（2）に示すトリアジン誘導体を5質量%添加し、さらに増感剤として式（3）に示すミヘラーズケトンをそれぞれ5質量%添加した。最後に

酢酸イソアミルでポリマー濃度が10質量%となるように希釈することにより感光性組成物を調製した。

*【0047】

*【化4】



【0048】調製直後の各感光性組成物のi線感度を、各感光性組成物をシリコンウェハーにスピコートして塗膜を形成させ、次いで露光(360nm)、現像(TMAH:テトラメチルアンモニウムヒドロキシ水溶液2.38%)を行うことにより測定した。一方、各感光※

※性組成物を密閉容器に入れ、50℃の一定温度で1週間保存した。保存後の各感光性組成物のi線感度を同様に測定した。測定結果を以下の表に示す。

【0049】

【表2】

表2: 感光性組成物の保存安定性

	初期感度	保存后感度
ニトロベンジルスルホン酸エステル	50mJ	500mJ
トリアジン誘導体	50mJ	60mJ

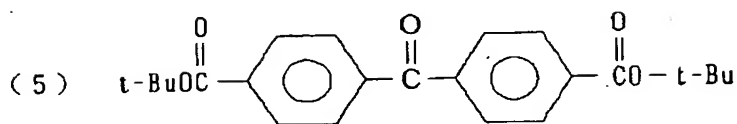
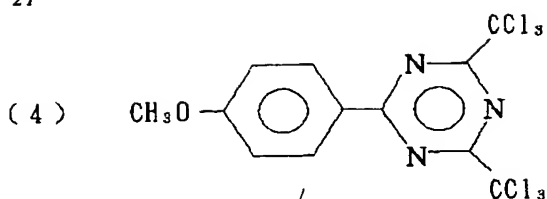
【0050】光酸発生剤としてニトロベンジルスルホン酸エステルを使用した感光性組成物は、1週間保存後にi線感度が1/10に低下した。一方、トリアジン誘導体を使用した感光性組成物のi線感度は保存前後でほとんど変化しなかった。このように、変性ポリシルセスキアザンを含む感光性組成物は、光酸発生剤の種類により保存安定性に差があり、その原因として保存中に変性ポリシルセスキアザンから遊離する微量のアンモニアが、ニトロベンジルスルホン酸エステルをはじめとする一部の光酸発生剤を分解することが挙げられる。したがって、このような塩基により分解されない耐塩基性の光酸発生剤を使用することにより、本発明の感光性組成物の保存安定性を向上させることができる。

【0051】実施例4: 現像効率の向上

実施例1に記載した手順に従い、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH})_{1.5}-$ を基本構成単位とし、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{NH})_{0.5}-$ を約2.5モル%含有する変性ポリシルセスキアザンを調製した。この変性ポリシルセスキアザンをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)に溶解し20質量%の溶液とした。この溶液に光酸発生剤として式(4)に示すトリアジン誘導体を2質量%添加した。この溶液を二つに分け、一方の溶液に溶解防止剤として式(5)に示すベンゾフェノン-4,4'-ジカルボン酸t-ブチルエステルをポリマー質量に対して2質量%添加した。

【0052】

【化5】



【0053】各溶液をシリコンウェハーにスピコートして塗膜を形成させ、そして90℃で90秒間プリベークした。40mJのi線露光を施す前と施した後でのTMAH水溶液（現像液）への溶解速度を測定した。測定結果を以下の表に示す。

【0054】

【表3】

表3：現像効率

溶解防止剤	溶解速度 (nm/sec)	
	露光前	露光後
なし	0.0	3.0
添加	0.0	6.0

【0055】変性ポリシルセスキアザンはTMAH現像液には溶けないため、i線露光前では溶解防止剤の有無に関わらず溶解速度は0であった。しかしながら、i線露光後は、溶解防止剤の添加により溶解速度が2倍とな

り、本発明の感光性組成物に溶解防止剤を添加することにより現像効率が向上することが認められた。

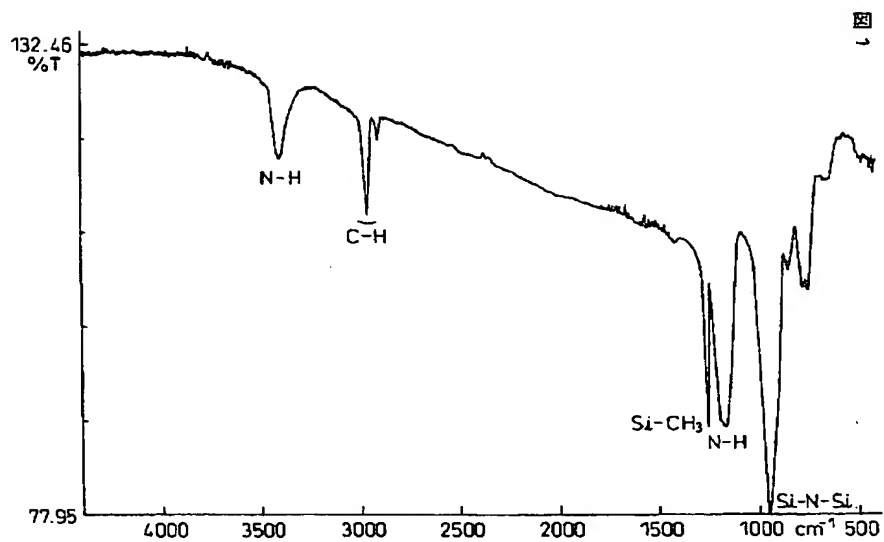
【0056】

【発明の効果】本発明によると、ポリシルセスキアザンの基本構成単位に特定の構成単位を一定量導入することによりポリマー自体の安定性が向上する。また耐塩基性の光酸発生剤を選択することによりポリシルセスキアザンを含む感光性組成物の保存安定性が向上する。さらに溶解防止剤として知られている化合物を添加することにより感光性組成物の現像効率が高くなる。本発明による変性ポリシルセスキアザン膜は、耐酸素プラズマ性が高いため、2層レジスト法におけるシリコン含有レジストの代替材料として非常に有用である他、本発明によりパターン化された変性ポリシルセスキアザン膜を長時間放置又は焼成することにより、層間絶縁膜として好適な高耐熱性、低誘電率、透明性、等に優れたパターン化されたシリカ系セラミックス被膜が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による変性ポリシルセスキアザンの赤外吸収スペクトルを表すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷		識別記号	F I	タームコード (参考)	
G O 3 F	7/039	5 1 1	G O 3 F	7/039	
	7/075			7/075	5 1 1
H O 1 L	21/027	21/312	H O 1 L	21/312	C
	21/312			21/30	5 0 2 R

F ターム (参考) 2H025 AA04 AA11 AA13 AA20 AB16
 AB17 AC01 AD03 BE00 BE08
 BF30 CB32 FA29
 4J002 CP21W EU186 EV246 FD206
 GP03
 4J035 HA03 LB16
 5F058 AA10 AC03 AD05 AF04 AG01
 AH02 AH03 AH10

* NOTICES *

FEB 21 2006

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] general formula: -- other configuration units which make -[SiR1 1.5 (NR2)]- a basic configuration unit, and are further expressed with general formula:-[SiR1 2 NR2]- and/or [SiR1 3 0.5 (NR2)]- said basic configuration unit -- receiving -- 0.1-mol % - 100-mol % -- denaturation poly sill sesquiAZAN of the number average molecular weight 100-100,000 to contain. (R1 expresses the alkyl group, the permutation, or the non-permuted phenyl group of carbon numbers 1-3 independently respectively among a formula, and R2 expresses the alkyl group, the permutation, or the non-permuted phenyl group of hydrogen and carbon numbers 1-3 independently respectively.)

[Claim 2] The photosensitive constituent which changes including denaturation poly sill sesquiAZAN according to claim 1 and the photo-oxide generating agent chosen from the group which consists of a sulfo KISHIMU system compound and triazine compound.

[Claim 3] The formation approach of the patternized denaturation poly sill sesquiAZAN film which changes including the process which forms the paint film of a photosensitive constituent according to claim 2, the process which irradiates light in the shape of a pattern at said paint film, and the process which carries out dissolution removal of the part by which said paint film was irradiated.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of forming the denaturation poly sill sesquiAZAN film and insulator layer which used such a photosensitive constituent for the photosensitive constituent containing new denaturation poly sill sesquiAZAN and such denaturation poly sill sesquiAZAN, and the list, and were patternized.

[0002]

[Description of the Prior Art] In manufacture of a semiconductor device and a liquid crystal display, patterning processing of various elements is carried out including the interlayer insulation film. Such an element is exposed to the elevated temperature which generally exceeds 400 degrees C in production processes, such as a semiconductor device. Therefore, the organic material of thermal resistance is inadequate and use of an inorganic material is desired. It is known that the patternized silica system ceramic film is useful in a semiconductor device, a liquid crystal display, a printed circuit board, etc. as this inorganic material as a coat excellent in abrasion resistance besides thermal resistance, corrosion resistance, insulation, transparency, etc.

[0003] When using it, making the coat patternized especially remain as an interlayer insulation film, to be the coat excellent in the low dielectric is desired. These people set on Japanese-Patent-Application-No. No. 283106 [11 to] specifications in order to respond to this request. The process which forms the paint film of the photosensitive polysilazane constituent containing polysilazane and a photo-oxide generating agent, Grow into said paint film including the process which irradiates light in the shape of a pattern, and the process which carries out dissolution removal of the part by which said paint film was irradiated. The formation approach of the patternized insulator layer which changes including the process made to convert into a silica system ceramic coat is indicated by leaving or calcinating the formation approach of the patternized polysilazane film, and the patternized polysilazane film concerned in a perimeter ambient atmosphere. On the above-mentioned specifications, using poly sill sesquiAZAN expressed with general formula-[SiR₄1.5 (NR₅)] n- as polysilazane is also indicating.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when using poly sill sesquiAZAN, the stability of the polymer itself was low, and especially, when it was poly methyl sill SESUKIAZAN-[SiCH₃ (NH) 1.5] n-, since the reactivity of a polymer was high, it was admitted that a polymerization happened between polymers at the time of preservation. Moreover, NH₃ of the minute amount in which some [including a nitrobenzyl sulfonate] photo-oxide generating agents are isolated from poly sill sesquiAZAN at the time of preservation also about the photosensitive constituent containing poly sill sesquiAZAN and a photo-oxide generating agent The phenomenon decomposed was also accepted. Furthermore, in order to raise pattern development effectiveness, it is necessary to promote the dissolution to the developer of poly sill sesquiAZAN in the exposure section.

[0005]

[Means for Solving the Problem] That the stability of the polymer itself improves by carrying out

constant-rate installation of the specific configuration unit in the basic configuration unit of poly sill sesquiAZAN, and by choosing the photo-oxide generating agent of basicity-proof, this invention person found out that the preservation stability of a photosensitive constituent improves, and that development effectiveness became high by adding the compound further known for the technical field concerned as a dissolution inhibitor, and reached this invention. Namely, according to this invention, [1] general-formula:-[SiR1 1.5 (NR2)]- is made into a basic configuration unit. Furthermore, a general formula : Other configuration units expressed with -[SiR1 2 NR2]- and/or [SiR1 3 0.5 (NR2)]- are received per said basic configuration. 0.1-mol % - 100-mol % -- denaturation poly sill sesquiAZAN (R1 among a formula) of the number average molecular weight 100-100,000 to contain respectively -- independent -- the alkyl group, the permutation, or the non-permuted phenyl group of carbon numbers 1-3 -- expressing -- R2 each -- the alkyl group, the permutation, or the non-permuted phenyl group of hydrogen and carbon numbers 1-3 is expressed independently. ;

[2] -- with the process which forms the paint film of a photosensitive constituent given in [3] and [2] term in the photosensitive constituent; list which grows into [1] term including the photo-oxide generating agent chosen from the group which consists of denaturation poly sill sesquiAZAN, and the sulfo KISHIMU system compound and triazine compound of a publication Formation approach; of the patternized denaturation poly sill sesquiAZAN film which grows into said paint film including the process which irradiates light in the shape of a pattern, and the process which carries out dissolution removal of the part by which said paint film was irradiated is offered.

[0006] The desirable embodiments of this invention are enumerated below.

[4] R1 It is a methyl group and is R2. Denaturation poly sill sesquiAZAN given in [1] term which is hydrogen.

[5] A photosensitive constituent given in [2] terms said whose photo-oxide generating agent is a 4-methoxy-alpha-(4-methoxyphenyl) (sulfonyl) (oxy-) (imino) benzene acetonitrile.

[6] They are a t-butoxycarbonyl-ized catechol, a t-butoxycarbonyl-ized hydroquinone, and a benzophenone further. - Photosensitive constituent given in [- dicarboxylic acid t-butyl ester, and 4 and 4 '4, 4' 2] containing additive chosen from group which consists of - OKISHIJI benzoic-acid t-butyl ester term.

[7] The formation approach of the patternized insulator layer which changes including the process made to convert into a silica system ceramic coat by left or calcinating the patternized denaturation poly sill sesquiAZAN film which was formed in [3] terms by the approach of a publication in a perimeter ambient atmosphere.

[0007] Denaturation poly sill sesquiAZAN of this invention makes general formula:-[SiR1 1.5(NR2)]- a basic configuration unit, and contains other configuration units further expressed with general formula:-[SiR1 2 NR2]- and/or [SiR1 3 0.5 (NR2)]-. Here, it is R1. Respectively, independently, the alkyl group, the permutation, or the non-permuted phenyl group of carbon numbers 1-3 is expressed, and it is R2. The alkyl group, the permutation, or the non-permuted phenyl group of hydrogen and carbon numbers 1-3 is expressed independently respectively. Other configuration units of these are combined at random to a basic configuration unit.

[0008] R1 and R2 A radical concrete about all can be chosen independently respectively, therefore may be the same between basic configuration units, or may differ, and may be the same also between a basic configuration unit and other configuration units, or may differ. For example, it sets per basic configuration and is R1. A part is methyl and the remainder is phenyl, R2 That a part is hydrogen and the remainder is methyl and R1 of a basic configuration unit It is methyl and is R1 of other configuration units. They are methyl or phenyl, R2 of a basic configuration unit It is hydrogen and is R2 of other configuration units. As for all, it is possible for them to be hydrogen or methyl etc. Preferably, it sets in both a basic configuration unit and other configuration units, and is R1. It is most desirable that it is a methyl group or a phenyl group, and is especially a methyl group. Moreover, it sets in both a basic configuration unit and other configuration units, and is R2. It is desirable that it is hydrogen.

[0009] other configuration units as which denaturation poly sill sesquiAZAN of this invention is expressed in general formula:-[SiR1 2 NR2]- and/or [SiR1 3 0.5 (NR2)]- the above-mentioned basic

configuration unit -- receiving -- 0.1-mol % - 100-mol % -- desirable -- 0.5-mol % - 40-mol % -- more -- desirable -- one-mol % - 20-mol % -- it contains. When it considers as other configuration units and contains only general formula: $-\text{[SiR1 2 NR2]}-$, as for the content to the above-mentioned basic configuration unit, it is more preferably desirable that it is $[\text{one mol} / \% - 20 \text{ mol}] \% 0.1\text{-mol} \% - 100\text{-mol}\%$. Moreover, when it contains only general formula: $[\text{SiR1 3 0.5 (NR2)}]$ - as other configuration units, as for the content to the above-mentioned basic configuration unit, it is more preferably desirable that it is $[\text{0.5 mol} / \% - 20 \text{ mol}] \% 0.1\text{-mol} \% - 50\text{-mol}\%$. If there are few other configuration units than 0.1-mol %, the stability of the polymer itself will become low and a polymerization will come to happen between polymers at the time of preservation. On the contrary, if there are more other configuration units than 100-mol %, since the molecular weight of a polymer does not become high enough, a fluidity arises in a paint film, and it is not desirable.

[0010] the number average molecular weight of denaturation poly sill sesquiAZAN of this invention -- 100-100,000 -- it is in the range of 500-5000 preferably. If the number average molecular weight of denaturation poly sill sesquiAZAN is lower than 100, a fluidity will arise in a paint film, if higher on the contrary than 100,000, the dissolution to a solvent will become difficult, and it is not all desirable.

[0011] It sets to the ammonolysis at the time of compounding usual polysilazane, and denaturation poly sill sesquiAZAN of this invention is R1 SiCl3 and R1 2 SiCl2 as a start raw material. And/or, R1 3 SiCl is easily obtained by using back 2 persons by the mole fraction corresponding to the content ratio of a configuration unit besides the above. for example, -- as other configuration units -- general formula: $-\text{[SiR1 2 NR2]}-$ -20-mol %, in making it contain 3 receive 20 mol % $[\text{of R1 SiCl(s)}]$ R1 2 SiCl2 That what is necessary is just to perform an ammonolysis using the mixed silane raw material the same -- as other configuration units -- general formula: $[\text{SiR1 30.5 (NR2)}]$ -ten-mol % -- the case where it is made to contain -- R1 SiCl3 What is necessary is to receive and just to mix ten-mol % R1 3 SiCl . Please refer to JP,63-16325,B by these people about the detail of the ammonolysis at the time of compounding polysilazane, for example.

[0012] Denaturation poly sill sesquiAZAN of this invention is extremely stable, substantially, at the time of preservation, a polymerization is carried out further and molecular weight does not become high. Thus, it was completely unexpected discovery that the stability of a polymer improves per basic configuration of 3 organic-functions forms by only introducing the configuration unit of 2 organic-functions forms and/or 1 organic-functions form. In the case of the polymer which consists only of a basic configuration unit of 3 organic-functions forms although not restrained by the specific theory, many ring structures which have distortion in intramolecular exist, and this cleaves to it at the time of preservation, and when the part which cleft recombines with other molecules which cleft similarly, to it, it is possible that molecular weight becomes high. If the configuration unit of 2 organic-functions forms and/or 1 organic-functions form is introduced per basic configuration of 3 organic-functions forms, in order that a ring structure with distortion may decrease, it will be thought that it is hard coming to generate such cleavage and recombination, and macromolecule quantification of a polymer is suppressed.

[0013] Denaturation poly sill sesquiAZAN of this invention can constitute the photosensitive constituent which can form the ceramic coat finally patternized by exposure by combining a photo-oxide generating agent. A photo-oxide generating agent is indirectly made an excitation state by the exposure of the light in the wavelength region where the sensitizing dye is excited, when using sensitizing dye directly or further by the exposure of the light in the sensitization wavelength region of the proper. Si-N association of denaturation poly sill sesquiAZAMPORI cleaves by the photo-oxide generating agent used as an excitation state, and it is thought that silanol (Si-OH) association generates by $[\text{with the moisture in an ambient atmosphere}]$ reacting through the condition of a dangling bond. Since the silanol is meltable to the below-mentioned developer, dissolution removal only of the optical exposure part of the paint film of a photosensitive constituent is carried out, and patterning of a positive type is attained.

[0014] A photo-oxide generating agent can be a peroxide. As an example of the photo-oxide generating agent of a peroxide system, 3, 3', 4, a 4'-tetrapod (t-butylperoxy carbonyl) benzophenone, t-butylperoxy benzoate, methyl-ethyl-ketone peroxide, Cyclohexanone peroxide, methylcyclohexanone peroxide,

Methyl acetoacetate peroxide, acetylacetone peroxide, The 1 and 1-screws (t-hexyl peroxy) 3 and 3, a 5-trimethyl cyclohexane, The 1 and 1-screw (t-hexyl peroxy) cyclohexane, 1, and 1-screws (t-butylperoxy) 3 and 3, a 5-trimethyl cyclohexane, G t-butylperoxy-2-methylcyclohexane, 1, and 1-screw (t-butylperoxy) cyclohexane, 1 and 1-screw (t-butylperoxy) cyclo dodecane, 2, and 2-screw (t-butylperoxy) butane, n-butyl 4 and 4-screw (t-butylperoxy) valerate, 2 and 2-screw (4 and 4-G t-butylperoxy cyclohexyl) propane, p-menthonaphthene hydroperoxide, a diisopropylbenzene hydroperoxide, 1, 1, 3, and 3-tetramethylbutyl hydroperoxide, cumene hydroperoxide, t-hexyl hydroperoxide, tert butylhydroperoxide, alpha and alpha'-screw (t-butylperoxy) diisopropylbenzene, Dicumyl peroxide, 2, the 5-dimethyl -2, 5-screw (t-butylperoxy) hexane, t-butyl cumyl peroxide, G t-butyl peroxide, 2, the 5-dimethyl -2, 5-screw (t-butylperoxy) hexyne -3, isobutyryl peroxide, 3, 5, and 5-trimethylhexanoylperoxide, octanoyl peroxide, Lauroyl peroxide, stearoyl peroxide, succinic-acid peroxide, m-toluoyl benzoyl peroxide, benzoyl peroxide, G n-propyl peroxy dicarbonate, diisopropyl peroxy dicarbonate, Screw (4-t-butyl cyclohexyl) peroxy dicarbonate, G 2-ethoxyethyl peroxy dicarbonate, G 2-ethylhexyl peroxy dicarbonate, G 3-methoxy butylperoxy dicarbonate, II (3-methyl-3-methoxy butyl) peroxy dicarbonate, alpha and alpha'-screw (neo decanoyl peroxy) diisopropylbenzene, Cumyl peroxy neo decanoate, 1, 1 and 3, 3-tetramethylbutylperoxy neo decanoate, 1-cyclohexyl-1-methylethyl peroxy neo decanoate, t-hexyl peroxy neo decanoate, t-butylperoxy neo decanoate, t-hexyl peroxy pivalate, t-butylperoxy pivalate, 1,1,3,3-tetramethylbutylperoxy-2-ethylhexanoate, 2, the 5-dimethyl -2, 5-screw (2-ethyl hexa noil peroxy) hexane, 1-cyclohexyl-1-methylethyl peroxy-2-ethylhexanoate, t-hexyl peroxy 2-ethylhexanoate, t-butylperoxy 2-ethylhexanoate, t-butylperoxy iso butyrate, t-hexyl peroxy isopropyl MONOKABONETO, t-butylperoxy maleic acid, t-butylperoxy 3, 5, and 5-trimethyl hexanoate, t-butylperoxy laurate, 2, the 5-dimethyl -2, 5-(m-toluoyl peroxy) hexane, t-butylperoxy isopropyl mono-carbonate, t-butylperoxy 2-ethylhexyl mono-carbonate, t-hexyl peroxy benzoate, 2, the 5-dimethyl -2, 5-screw (benzoyl peroxy) hexane, t-butylperoxy acetate, t-butylperoxy-m-toluoyl benzoate, Screw (t-butylperoxy) isophthalate, t-butylperoxy allyl compound mono-carbonate, t-butyl trimethylsilyl peroxide, 2, 3-dimethyl -2, 3-diphenyl butane, 1, and 3-II (t-butylperoxy carbonyl) benzene etc. is mentioned.

[0015] A photo-oxide generating agent can also be a naphthoquinonediazide sulfonate or nitrobenzyl ester. As an example of the photo-oxide generating agent of a naphthoquinonediazide sulfonate system 1,2-naphthoquinone-(2)-diazido-5-sulfonic-acid chloride, 1,2-naphthoquinone-(2)-diazido-4-sulfonic-acid chloride, 2, 3, 4-trihydroxy benzophenone and 6-diazo - 5, ester with a 6-dihydro-5-oxo--naphthalene-1-sulfonic acid (monochrome - Tori), A 2, 3, 4, and 4'-trihydroxy benzophenone and 6-diazo - Ester (monochrome - Tori) with 5 and a 6-dihydro-5-oxo--naphthalene-1-sulfonic acid etc. is mentioned. As an example of the photo-oxide generating agent of a nitrobenzyl ester system, nitrobenzyl tosylate, dinitro benzyl tosylate, nitrobenzyl chloride, dinitro benzyl chloride, nitrobenzyl bromide, dinitro benzyl bromide, nitrobenzyl acetate, dinitro benzyl acetate, nitrobenzyl TORIKURORO acetate, nitrobenzyl trifluoroacetate, etc. are mentioned. Benzoin tosylate, nitrobenzyl sulfonic acids, onium salts (for example, [screw (4-t-buthylphenyl) iodonium salt and a triphenylsulfonium salt]), etc. are useful as other photo-oxide generating agents. It can also be used combining these photo-oxide generating agents if needed.

[0016] Generally the photosensitive constituent by this invention contains the above-mentioned photo-oxide generating agent in the amount of 0.05 - 50 mass % to denaturation poly sill sesquiAZAN mass according to the class and application. If there are few contents of a photo-oxide generating agent than 0.05 mass %, a decomposition reaction rate will become very slow, and if it increases more than 50 mass % on the contrary, the precise film which is the description of the denaturation poly sill sesquiAZAN origin will become difficult to get. It is desirable to denaturation poly sill sesquiAZAN mass 0.1 to 20 mass % and that a photo-oxide generating agent is more preferably contained in the amount of 1 - 20 mass %.

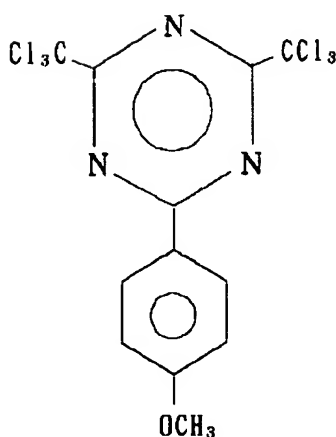
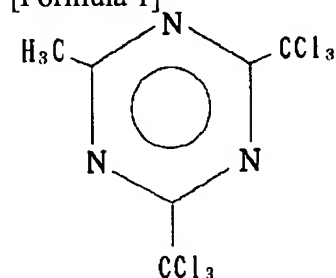
[0017] Preparation of the photosensitive constituent by this invention is performed by adding the above-mentioned photo-oxide generating agent to denaturation poly sill sesquiAZAN. It is desirable to mix, while it is desirable to mix a photo-oxide generating agent to homogeneity and it fully stirs denaturation

poly sill sesquiAZAN and a photo-oxide generating agent for that purpose, or to mix, after melting and diluting each to the below-mentioned solvent. It is desirable to mix especially, after melting this to a solvent on the occasion of mixing, when a photo-oxide generating agent is a solid-state. There is especially no limit in the temperature and the pressure at the time of addition, and it can add under a room temperature and atmospheric pressure. however, under the environment which does not contain the sensitization wavelength of the photo-oxide generating agent to be used, it comes out and a dark place and working are preferably desirable until it results in the below-mentioned development process from the time of the addition so that a photo-oxide generating agent may not be excited.

[0018] It is NH₃ of the minute amount isolated from denaturation poly sill sesquiAZAN about some [including a nitrobenzyl sulfonate] photo-oxide generating agents at the time of preservation when the photosensitive constituent containing obtained denaturation poly sill sesquiAZAN and a photo-oxide generating agent must be saved beyond a fixed period. There is a possibility that it may be decomposed. In such a case, the preservation stability of a photosensitive constituent improves by choosing the photo-oxide generating agent of basicity-proof. Triazine compound like a sulfo KISHIMU system compound like a 4-methoxy-alpha[besides an imino sulfonate derivative, a disulfon derivative, and a diazomethane derivative]-(4-methoxyphenyl) (sulfonyl) (oxy-) (imino) benzene acetonitrile and a bottom-type compound as this photo-oxide generating agent of basicity-proof is mentioned.

[0019]

[Formula 1]



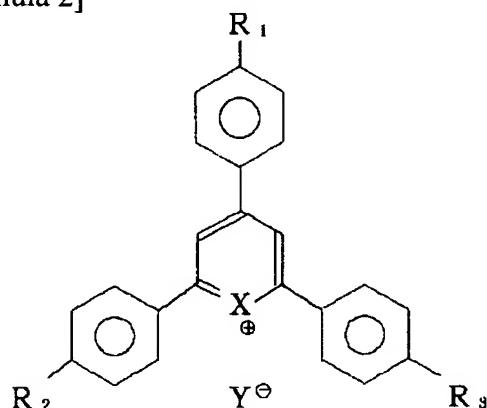
[0020] It may be advantageous if sensitizing dye is mixed to the photosensitive constituent by this invention. Depending on a photo-oxide generating agent, there are 3, 3', and what has the wavelength region shorter than about 330nm like 4 and a 4'-tetrapod (t-butylperoxy carbonyl) benzophenone where itself is excited, for example. In performing an optical exposure using excimer lasers, such as a KrF system (248nm) and an ArF system (193nm), since a photo-oxide generating agent is excited directly, sensitizing dye does not have the need. However, when using the cheap light sources, such as a high pressure mercury vapor lamp (360-430nm), a photo-oxide generating agent can be indirectly excited by combining the sensitizing dye excited in the wavelength region concerned. Thus, patterning using the

cheap light source in ordinary use of the photosensitive constituent of this invention becomes possible by combining sensitizing dye.

[0021] As sensitizing dye which can be used for the photosensitive constituent of this invention, a coumarin, keto coumarins and those derivatives, thio pyrylium salt, etc. specifically p-screw (o-methyl styryl) benzene, 7-dimethylamino-4-methyl quinolone -2, a 7-amino-4-methyl coumarin, 4, a 6-dimethyl-7-ethylamino coumarin, 2 -(p-dimethylaminostyryl)- Pyridyl methyl iodide, 7-diethylamino coumarin, a 7-diethylamino-4-methyl coumarin, 2, 3, 5, 6-1H, 9, 9a, a 4H-tetrahydro-8-methyl kino RIJINO-<1-gh> coumarin, A 7-diethylamino-4-trifluoromethyl coumarin, a 7-dimethylamino-4-trifluoromethyl coumarin, 9, 9a, a 7-amino-4-trifluoromethyl coumarin, 2, 3 and 5, 6-1H, and 4H-tetrahydro kino RIJINO-<1-gh> coumarin, A 7-ethylamino-6-methyl-4-trifluoromethyl coumarin, A 7-ethylamino-4-trifluoromethyl coumarin, 2, 3 and 5, 6-1H, 9, 9a, a 4H-tetrahydro-9-KARUBO ethoxy kino RIJINO-<1-gh> coumarin, 3-(2'-N-methyl benzimidazolyl)-7-N and N-diethylamino coumarin, An N-methyl-4-trifluoromethyl piperidino-<3 and 2-g> coumarin, 2 -(p-dimethylaminostyryl)-Benzothiazolyl ethyl iodide, 3-(2'-benzimidazolyl)-7-N and N-diethylamino coumarin, 3-(2'-benzothiazolyl)-7-N, and N-diethylamino coumarin, the pyrylium salt expressed with a bottom type to a list, and thio pyrylium salt are mentioned.

[0022]

[Formula 2]

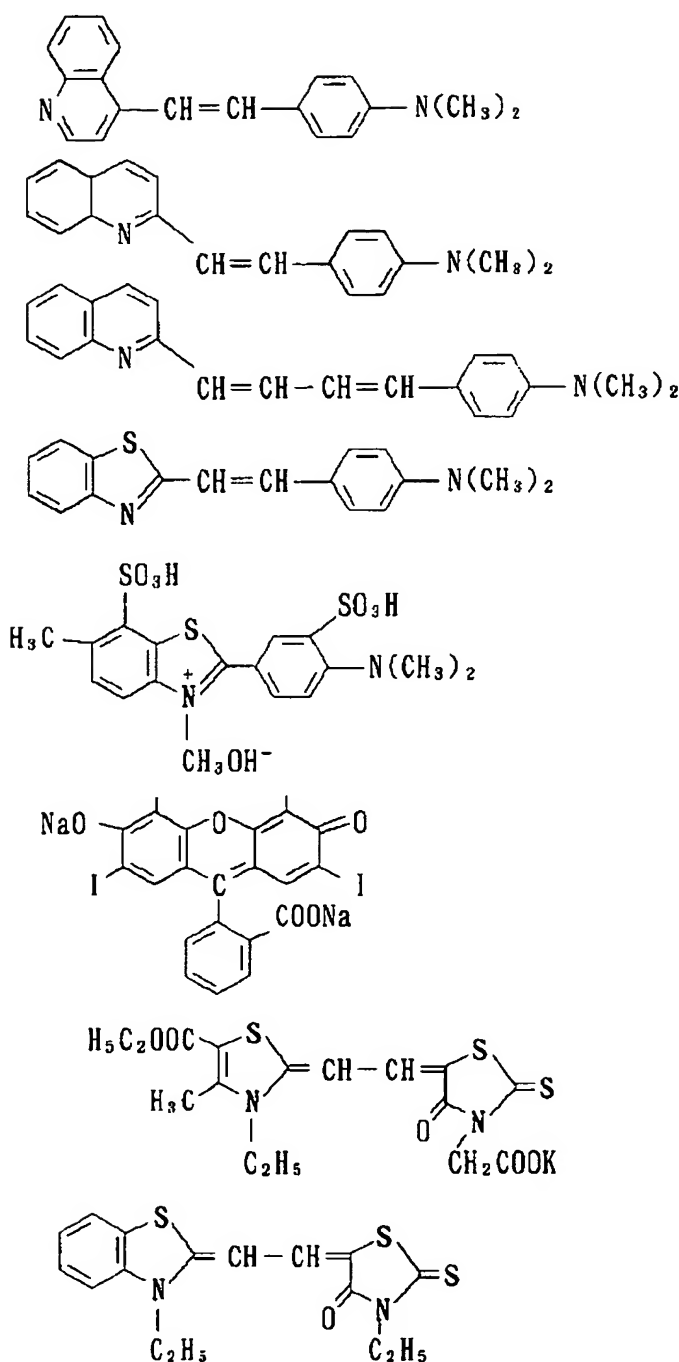


X	R ₁	R ₂	R ₃	Y
S	OC ₄ H ₉	H	H	BF ₄
S	OC ₄ H ₉	H	H	BF ₄
S	OC ₄ H ₉	OCH ₃	OCH ₃	BF ₄
S	H	OCH ₃	OCH ₃	BF ₄
S	N(CH ₃) ₂	H	H	C10 ₂
O	OC ₄ H ₉	H	H	SbF ₆

[0023] The following compounds are mentioned as an example of still more nearly another sensitizing dye.

[0024]

[Formula 3]



[0025] Especially suitable sensitizing dye is a 7-diethylamino-4-methyl coumarin and a 7-diethylamino-4-trifluoromethyl coumarin. the inside of the photosensitive constituent according to this invention when combining sensitizing dye, and the above-mentioned sensitizing dye -- denaturation poly sill sesquiAZAN mass -- receiving -- general -- 0.05 to 50 mass % -- what is necessary is just to make it contain in the amount of 1 - 20 mass % preferably

[0026] When sensitizing dye is mixed to the photosensitive constituent by this invention, the coat obtained may color. Since it removes the resist concerned after termination of desired patterning processing in using the constituent concerned as a photoresist, coloring of a resist does not almost pose a problem. However, when using it, without removing the coat containing sensitizing dye after patterning when manufacturing the interlayer insulation film by which patterning was carried out using the photosensitive constituent of this invention, it may be required for the coat after baking to be transparent to the light. Even in such a case, it is able for the photo-oxide generating agent contained in the

photosensitive constituent of this invention to disassemble sensitizing dye at the time of coat baking, and to carry out the rarefaction of the coat at it. Furthermore, although it does not participate in the photoreaction directly, a much more transparent coat can be obtained by adding separately the oxidation catalyst which makes sensitizing dye disassemble at the time of coat baking to the photosensitive constituent of this invention. As an example of such an oxidation catalyst, metaled organic compounds, particles, etc., such as propionic-acid palladium, acetic-acid palladium, acetylacetonato platinum, ethyl acetonato platinum, a palladium particle, and a platinum particle, are mentioned. the inside of the photosensitive constituent according to this invention when adding an oxidation catalyst, and denaturation poly sill sesquiAZAN mass -- receiving -- general -- 0.05 to 10 mass % -- what is necessary is just to make it contain in the amount of 0.1 - 5 mass % preferably Moreover, unnecessary coloring matter is disassembled and decolorized by adding such an oxidation catalyst, and also ceramics-ization of denaturation poly sill sesquiAZAN can also be promoted.

[0027] The photosensitive constituent which was excellent in thermal resistance, insulation, and a degree of hardness, and fitted production of a color filter with a good pattern precision or a black matrix can be obtained by adding a pigment to the above-mentioned photosensitive constituent as another mode of this invention. Even if the pigment itself is conductivity, the color filter and black matrix which are acquired from the photosensitive constituent containing the pigment by this invention serve as an insulator as a color filter or a black matrix, while oxygen is intercepted and they are excellent in thermal resistance (oxidation resistance in an elevated temperature), since the pigment is distributed in the silica system ceramics. Moreover, since the degree of hardness is high compared with common organic film, such as an acrylic and polyimide, the workability (membranous deposition, wiring attachment, bonding activity) in the front face of a color filter or a black matrix becomes good, and the silica system ceramic film can raise the yield. Furthermore, the amount of degasifying generated from the ceramic film at the time of heating also becomes less than the amount of degasifying generated from the common organic film very much.

[0028] As an example of the pigment which can be added to the photosensitive constituent of this invention, graphite, carbon black, black titanium oxide, ferrous oxide, copper chromium system black, **** manganese system black, cobalt iron chromium system black, etc. are mentioned. a pigment addition -- general -- polysilazane mass -- receiving -- 0.05 to 1000 mass % -- it is ten to 500 mass % preferably. When using a pigment, preparation of the photosensitive constituent which added the pigment by this invention is performed by adding a pigment to denaturation poly sill sesquiAZAN at the above-mentioned photo-oxide generating agent, the above-mentioned sensitizing dye, and/or the above-mentioned oxidation catalyst list. It is desirable to mix, while it is desirable to mix both to homogeneity and it fully stirs for that purpose at the time of addition although especially addition sequence is not a problem, or to mix, after making the below-mentioned solvent melt or distribute a photo-oxide generating agent, the above-mentioned sensitizing dye, and/or the above-mentioned oxidation catalyst and diluting.

[0029] In using a solvent, benzene, toluene, a xylene, ethylbenzene, Aromatic compound; cyclohexane; cyclohexene; decahydronaphthalene; dipentenes, such as diethylbenzene, trimethyl benzene, and triethyl benzene; N pentane, i-pentane, n-hexane, i-hexane, n-heptane, i-heptane, N-octane, i-octane, n-nonane, i-nonane, n-Deccan, saturated hydrocarbon compound [, such as i-Deccan,]; -- ethylcyclohexane; -- methylcyclohexane; -- p-menthonaphtene; -- dipropyl ether -- ether [, such as dibutyl ether,]; -- ketones [, such as methyl isobutyl ketone (MIBK)]; -- it is desirable to use ester, such as butyl acetate, cyclohexyl acetate, and butyl stearate. When using these solvents, in order to adjust the solubility of polysilazane, and the vapor rate of a solvent, two or more kinds of solvents may be mixed.

[0030] Since it changes with the average molecular weight of denaturation poly sill sesquiAZAN which it is chosen and is used, molecular weight distribution, and its structures so that workability may become good by the coating approach to adopt, the amount of the solvent used (comparatively) is freely mixable suitably. However, in consideration of the stability and manufacture effectiveness of denaturation poly sill sesquiAZAN, it is desirable 0.1 to 50 mass % and to make denaturation poly sill sesquiAZAN concentration into 0.1 to 40 mass % more suitably.

[0031] Moreover, a suitable bulking agent and/or a suitable extending agent can be added to the photosensitive constituent by this invention if needed. As an example of a bulking agent, the fines of non-oxide system inorganic substances, such as oxide system inorganic substances including a silica, an alumina, a zirconia, and a mica or silicon carbide, and silicon nitride, etc. are mentioned. Moreover, depending on an application, addition of metal powder, such as aluminum, zinc, and copper, is also possible. these bulking agents are independent in the thing of various configurations, such as the shape of needlelike (a whisker is included.), a grain, and a scale, -- or two or more sorts can be mixed and it can use. Moreover, as for the magnitude of the particle of these bulking agents, it is desirable that it is smaller than thickness applicable at once. Moreover, the addition of a bulking agent is the range of 0.05 mass sections - 10 mass section to the denaturation poly sill sesquiAZAN 1 mass section, and especially a desirable addition is the range of 0.2 mass section - 3 mass section. Various pigments, a leveling agent, a defoaming agent, an antistatic agent, an ultraviolet ray absorbent, pH regulator, a dispersant, a surface treatment agent, a plasticizer, a dryer, and an antisagging agent may be added to the photosensitive constituent of this invention if needed.

[0032] According to this invention, the approach of forming the silica system ceramic film patternized using the above-mentioned photosensitive constituent is also offered. That is, the approach of this invention changes including the process which forms the paint film of the photosensitive constituent containing denaturation poly sill sesquiAZAN and a photo-oxide generating agent, the process which irradiates light in the shape of a pattern at said paint film, and the process which carries out dissolution removal of the part by which said paint film was irradiated.

[0033] Formation of the paint film of the photosensitive constituent by this invention can adopt the approach of the general method of application, i.e., immersion, roll coating, bar coating, brush coating, spray coating, flow coating, a spin coat, etc., and can be performed on suitable substrates, such as a silicon substrate and a glass substrate. Moreover, gravure spreading is also possible when a base material is a film. The desiccation process of a paint film can also be independently established by request. A paint film can be made into desired thickness 1 time or by applying repeatedly twice or more if needed. Although desired thickness changes with applications, in the case of a photoresist, in the case of 0.05-2 micrometers and an interlayer insulation film, 0.3-3 etc. micrometers etc. becomes with a standard, for example in the case of 0.5-4 micrometers, a color filter, or a black matrix.

[0034] After forming the paint film of the photosensitive constituent of this invention, in order to dry this paint film and to decrease the subsequent amount of degasifying, it is desirable to prebake this paint film (heat-treatment). Generally, 40-200 degrees C, a prebaking process is 60-120 degrees C in temperature, and for 10 - 180 seconds, when based on a hot plate, when being preferably based on clean oven for 30 - 90 seconds, it can be preferably carried out for 5 - 15 minutes for 1 - 30 minutes.

[0035] After forming the paint film of the photosensitive constituent of this invention and carrying out prebaking processing if needed, light is irradiated in the shape of a pattern at this paint film. As such the light source, a high pressure mercury vapor lamp, a low pressure mercury lamp, a metal halide lamp, an excimer laser, etc. can be used. It is common to use 360-430nm light (high pressure mercury vapor lamp) except for micro-machining like a semi-conductor as an exposure light. Especially, in the case of a liquid crystal display, 430nm light is used in many cases. In such a case, when sensitizing dye is combined with the photosensitive constituent of this invention, an advantageous thing is as having mentioned above. although exposure luminous energy is based also on the light source or expected thickness -- general -- 5 - 4000 mj/cm2 -- desirable -- 10 - 2000 mj/cm2 ** -- it carries out. This energy is 5 mj/cm2. If low, denaturation poly sill sesquiAZAN will not fully decompose, but they are 4000 mj/cm2 on the contrary. If high, it may become the excess of exposure and generating of halation may be caused.

[0036] It is common knowledge, if it is this contractor about such a photo mask that what is necessary is just to use a common photo mask in order to irradiate in the shape of a pattern. Generally a perimeter ambient atmosphere (inside of atmospheric air) and the ambient atmosphere which carried out enrichment of the oxygen content nitrogen-gas-atmosphere mind, then in order to promote decomposition of denaturation poly sill sesquiAZAN although it was good may be used for the

environment in the case of an exposure.

[0037] In the exposure part of the photosensitive constituent which received the exposure in the shape of a pattern, Si-N association of denaturation poly sill sesquiAZAN cleaves, through the condition of a dangling bond, by [with the moisture in an ambient atmosphere] reacting, silanol (Si-OH) association generates and denaturation poly sill sesquiAZAN decomposes. in order to promote generation of this silanol association -- the denaturation poly sill sesquiAZAN constituent after exposure -- water -- pure water may be contacted preferably. By developing the paint film after an exposure, the exposure part of a photosensitive constituent is removed, an unexposed part remains on a substrate, and a pattern (positive type) is formed. Since denaturation poly sill sesquiAZAN which remains is hardly swollen in the below-mentioned developer, the pattern of denaturation poly sill sesquiAZAN by which decomposition removal is carried out with the pattern of exposure light is nearly completely in agreement, and a good pattern precision (resolution) is acquired.

[0038] On the occasion of removal of the exposure part of a photosensitive denaturation poly sill sesquiAZAN constituent, i.e., development, an alkali water solution can be used as a developer. As such an alkali water solution, water solutions, such as tetramethylammonium hydroxide (TMAH), a specific silicate, a sodium hydroxide, and a potassium hydroxide, are mentioned. It is convenient if you use about 2% of TMAH water solution which is an alkali developer of an industry standard in the development in this invention. Although the time amount which development takes is based also on thickness or a solvent, generally it is 0.5 - 3 minutes preferably for 0.1 to 5 minutes. Moreover, generally 20-50 degrees C of development temperature are 20-30 degrees C preferably.

[0039] Since development effectiveness is raised, the compound known for the technical field concerned as the so-called dissolution inhibitor can be added to the photosensitive constituent of this invention. although, as for a general dissolution inhibitor, a polymer prevents being eluted in an alkali developer in the unexposed section of a paint film by the hydrophobicity -- the exposure section -- setting -- exposure -- or it has the operation which promotes decomposition of a polymer by the dissolution inhibitor's itself decomposing by the photo-oxide generating agent, and becoming a hydrophilic property. Although it was not almost to enjoy a merit called an elution prevention operation of the unexposed section of a dissolution inhibitor since denaturation poly sill sesquiAZAN by this invention did not dissolve in a developer as mentioned above, it turned out that a dissolution promotion operation of the exposure section works advantageously. That is, in the point that the dissolution rate of the exposure section becomes high, development effectiveness can be raised by adding the so-called dissolution inhibitor to the photosensitive constituent of this invention. As an example of such a dissolution inhibitor, a t-butoxycarbonyl(following, t-BOC)-ized catechol, a t-BOC-ized hydroquinone, a benzophenone -4, -dicarboxylic acid t-butyl ester, and 4'-4', 4'-OKISHIJI benzoic-acid t-butyl ester, etc. are mentioned. a dissolution inhibitor -- a photosensitive constituent -- receiving -- 0.1 to 40 mass % -- it can add in the range of 1 - 30 mass % preferably.

[0040] The exposure part of a photosensitive denaturation poly sill sesquiAZAN constituent is removed by development, and patterning is completed. The patternized denaturation poly sill sesquiAZAN film can be used as a photoresist with chemistry resistance strong as it is. Since the photoresist by this invention is a positive type, its resolution is high and, moreover, it turns into a high photoresist of dry etching-proof nature. Since oxygen-proof plasma nature is high, especially the photoresist by this invention is very useful as alternate material of the silicon content resist in the two-layer resist method. After etching a lower layer or a substrate by using the photoresist by this invention as a protective coat, the photoresist used as no more use is removed. What is necessary is just to carry out dissolution removal of denaturation poly sill sesquiAZAN at removal of the photoresist of this invention using an above-mentioned solvent.

[0041] What is necessary is just to make it convert into the silica system ceramic coat excellent in high thermal resistance, a low dielectric constant, transparency, etc. by long-duration-leaving it or calcinating, when using it, making the denaturation poly sill sesquiAZAN film patternized by this invention remain as an interlayer insulation film etc. What is necessary is just to leave it one day or more in a perimeter ambient atmosphere (the inside of atmospheric air, room temperature) for a long time, for

example generally, when leaving the denaturation poly sill sesquiAZAN film after development. Moreover, in calcinating, although based also on the thermal resistance of the class of denaturation poly sill sesquiAZAN to be used, a substrate, electronic parts, etc., etc., generally it makes more preferably 50-1000 degrees C of 100-1000 degrees C of burning temperature into 150 degrees C - 450 degrees C. Generally firing time is preferably made into 10 minutes or more 5 minutes or more. Generally, although it is good, the ambient atmosphere which carried out enrichment of an oxygen content and/or the steam partial pressure a perimeter ambient atmosphere (inside of atmospheric air), then in order to promote oxidation of denaturation poly sill sesquiAZAN may be used for a firing environments. Thus, the obtained silica system ceramic coat can show the dielectric constant of 3.3 less than, and more than the resistivity cm of 1013ohms depending on five or less dielectric constant and the case.

[0042]

[Example] The following examples explain this invention further.

Example 1: The four preparation opening flask of denaturation poly sill sesquiAZAN was equipped with gas entrainment tubing, the mechanical stirrer, and the JUWA capacitor. It is CH_3SiCl_3 of a raw material to the 4 opening flask after the desiccation nitrogen which deoxidized the interior of a reactor permutes. 2 $(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ And/or $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ was mixed by the predetermined mole ratio (it is about 50g in total), the desiccation pyridine deaerated further was put in so that raw material concentration might become about 10 mass %, and this was ice-cooled. It blew in until it mixed ammonia (NH_3) with nitrogen gas and the reaction was completed, stirring into this raw material mixture. After reaction termination, centrifugal separation was carried out, and the solid-state product was filtered further and removed. When reduced pressure removal of the solvent was carried out from filtrate, denaturation poly sill sesquiAZAN was obtained. The percentage of $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}-$ and $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{NH})_{0.5}]$ in denaturation poly sill sesquiAZAN- can be measured with a Si-NMR spectrum. Moreover, denaturation poly sill sesquiAZAN can know the configuration in general according to the property peak by various association of an infrared (IR) absorption spectrum. for example, -- as other configuration units $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}-$ -20-mol % -- the IR spectrum of denaturation poly sill sesquiAZAN to contain is shown in drawing 1 . From these measurement results, it was checked that the mole fraction of the start raw material with which the ratio of the various configuration units in denaturation poly sill sesquiAZAN by this invention corresponds is reflected mostly.

[0043] Example 2: It is the following, and the preservation stability of preservation stability denaturation poly sill sesquiAZAN of a polymer was made and evaluated. According to the procedure indicated in the example 1, $-\text{SiCH}_3(\text{NH})_{1.5}-$ is made into a basic configuration unit. - Prepare poly sill sesquiAZAN which consists only of denaturation poly sill sesquiAZAN and the basic configuration unit which contain other configuration units expressed with $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}-]$ or $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{NH})_{0.5}-]$ by the ratio of a publication in the following table 1 to a basic configuration unit. It dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA), respectively, and considered as the solution of 20 mass %. Each solution was put into the well-closed container, and it saved for one week with the constant temperature of 50 degrees C. the number average molecular weight and weight average molecular weight in the preservation order of various polymers -- gel permeation chromatography (GPC) -- it measured by law.

[0044]

[Table 1]

表 1 : ポリマーの保存安定性

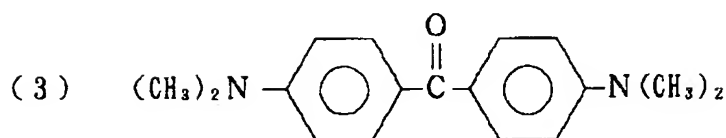
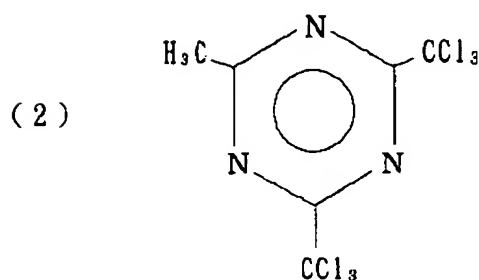
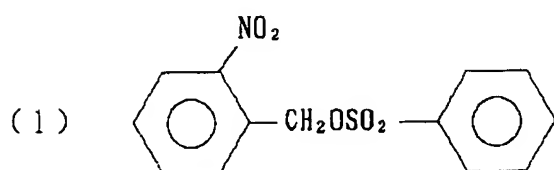
他の構成単位の含有量 (モル%)		分子量 (上段 : 数平均 / 下段 : 重量平均)	
-[Si(CH ₃) ₂ NH]-	[Si(CH ₃) ₃ (NH) _{0.5}]-	初期値	1週間保存後
比較例 0	0	1 1 5 0 3 5 0 0	2 0 0 0 1 4 0 0 0
本発明 1	0	1 1 0 0 3 2 0 0	1 2 0 0 4 0 0 0
本発明 2 0	0	1 2 0 0 4 0 0 0	1 2 0 0 4 1 0 0
本発明 0	1 0	1 2 5 0 3 6 0 0	1 2 5 0 3 6 0 0
本発明 0	1	1 3 0 0 3 7 0 0	1 4 5 0 5 0 0 0

[0045] - Molecular weight increases substantially poly sill sesquiAZAN which consists only of a basic configuration unit of [SiCH₃ (NH)1.5]- during the preservation for one week (example of a comparison). however, macromolecule quantification according to the preservation for one week in the case (this invention) of denaturation poly sill sesquiAZAN which contains -[Si(CH₃)₂ NH]- or [Si(CH₃)₃ (NH)0.5]- as other configuration units -- most -- or it did not accept at all.

[0046] the procedure indicated in the effect example 1 of the photo-oxide generating agent to the preservation stability of an Example 3:photosensitivity constituent -- following -[SiCH₃ (NH)1.5]- a basic configuration unit -- carrying out -[Si(CH₃)₂ NH]- about ten-mol % -- denaturation poly sill sesquiAZAN to contain was prepared. 5 mass % addition of the triazine derivative shown in the nitrobenzyl sulfonate or formula (2) showing in the following formulas (1) as a photo-oxide generating agent at this denaturation poly sill sesquiAZAN was done, and 5 mass % addition of the MIHERAZU ketone further shown in a formula (3) as a sensitizer was done, respectively. The photosensitive constituent was prepared by diluting so that polymer concentration may become 10 mass % by isoamyl acetate at the last.

[0047]

[Formula 4]



[0048] Carried out the spin coat of each photosensitive constituent for i line sensitivity of each photosensitive constituent immediately after preparation to the silicon wafer, the paint film was made to form, and it measured by subsequently performing exposure (360nm) and development (TMAH: 2.38% of tetramethylammonium hydroxy water solutions). On the other hand, each photosensitive constituent was put into the well-closed container, and it saved for one week with the constant temperature of 50 degrees C. i line sensitivity of each photosensitive constituent after preservation was measured similarly. A measurement result is shown in the following tables.

[0049]

[Table 2]

表 2 : 感光性組成物の保存安定性

	初期感度	保存后感度
ニトロベンジルスルホン酸エステル	5 0 mJ	5 0 0 mJ
トリアジン誘導体	5 0 mJ	6 0 mJ

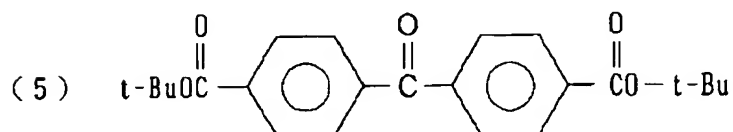
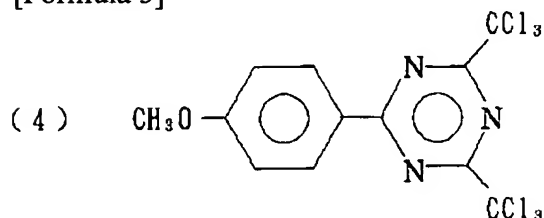
[0050] As for the photosensitive constituent which used the nitrobenzyl sulfonate as a photo-oxide generating agent, i line sensitivity fell to 1/10 after one-week preservation. On the other hand, i line sensitivity of the photosensitive constituent which used the triazine derivative is before and after preservation, and hardly changed. Thus, the photosensitive constituent containing denaturation poly sill sesquiAZAN has a difference in preservation stability according to the class of photo-oxide generating agent, and it is mentioned that the ammonia of the minute amount isolated from denaturation poly sill sesquiAZAN during preservation as the cause decomposes some [including a nitrobenzyl sulfonate] photo-oxide generating agents. Therefore, the preservation stability of the photosensitive constituent of this invention can be raised by using the photo-oxide generating agent of basicity-proof which is not decomposed by such base.

[0051] the procedure indicated in the improvement example 1 of Example 4:development effectiveness -

- following $-\text{[SiCH}_3(\text{NH})1.5\text{]-}$ a basic configuration unit -- carrying out -- $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{NH})0.5\text{]-}$ about 2.5-mol % -- denaturation poly sill sesquiAZAN to contain was prepared. This denaturation poly sill sesquiAZAN was dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA), and it considered as the solution of 20 mass %. 2 mass % addition of the triazine derivative shown in this solution as a photo-oxide generating agent at a formula (4) was done. 2 mass % addition of the benzophenone -4 and 4'-dicarboxylic acid t-butyl ester which show this solution to one solution as dissolution inhibitors at a formula (5) by dividing into two was done to polymer mass.

[0052]

[Formula 5]



[0053] Carried out the spin coat of each solution to the silicon wafer, and the paint film was made to form, and it prebaked for 90 seconds at 90 degrees C. After giving before giving i line exposure of 40mJ (s), the dissolution rate to a TMAH water solution (developer) was measured. A measurement result is shown in the following tables.

[0054]

[Table 3]

表 3 : 現像効率

溶解防止剤	溶解速度 (nm/sec)	
	露光前	露光後
なし	0.0	3.0
添加	0.0	6.0

[0055] Since denaturation poly sill sesquiAZAN did not melt into a TMAH developer, it was not concerned with the existence of a dissolution inhibitor before i line exposure, but the dissolution rate was 0. However, it was admitted that development effectiveness of after [i line exposure] improved when a dissolution rate becomes twice and adds a dissolution inhibitor to the photosensitive constituent of this invention by addition of a dissolution inhibitor.

[0056]

[Effect of the Invention] According to this invention, the stability of the polymer itself improves by carrying out constant-rate installation of the specific configuration unit in the basic configuration unit of poly sill sesquiAZAN. Moreover, the preservation stability of the photosensitive constituent containing poly sill sesquiAZAN improves by choosing the photo-oxide generating agent of basicity-proof. The development effectiveness of a photosensitive constituent becomes high by adding the compound

furthermore known as a dissolution inhibitor. Since the denaturation poly sill sesquiAZAN film by this invention has high oxygen-proof plasma nature, it is very useful as alternate material of the silicon content resist in the two-layer resist method, and also the patternized silica system ceramic coat excellent in high thermal resistance suitable as an interlayer insulation film, a low dielectric constant, transparency, etc. is obtained by long-duration-leaving it or calcinating the denaturation poly sill sesquiAZAN film patternized by this invention.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a graph showing the infrared absorption spectrum of denaturation poly sill sesquiAZAN by this invention.

[Translation done.]